

Reference 11

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公告

⑪ 特許公報 (B2)

平3-7230

⑫ Int. Cl. 5

C 09 J 163/00
C 08 G 59/32
C 08 L 63/00
C 09 J 163/00

識別記号

J F M
N H S
N J N
J F P

府内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J

⑬ ⑭ 公告

平成3年(1991)2月1日

発明の数 1 (全 8 頁)

⑮ 発明の名称 高度耐水性接着剤

⑯ 特 願 昭59-101448

⑯ 公 開 昭60-245680

⑯ 出 願 昭59(1984)5月18日

⑯ 昭60(1985)12月5日

⑰ 発明者 荒木 保明 埼玉県大宮市大字御藏1319-4

⑰ 発明者 坂本 栄三 埼玉県浦和市神田587-7

⑰ 発明者 冲津 俊直 東京都練馬区富士見台2-23-5

⑰ 発明者 藤井 達雄 岡山県倉敷市上東1000-26

⑯ 出願人 株式会社 クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地

⑯ 出願人 コニシ株式会社 大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

⑯ 代理人 弁理士 本多 堅

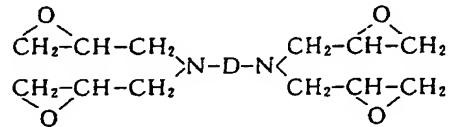
審査官 中島 康子

1

2

⑰ 特許請求の範囲

- 1 (i) マレインイミド又はそのN-置換誘導体に基づく繰返し単位、不飽和カルボン酸又はその誘導体に基づく繰返し単位、およびこれらと共に重合可能な不飽和化合物に基づく繰返し単位からなる多元共重合体の水溶液、
 (ii) 重合体水性エマルジョン、および
 (iii) 一般式



(式中、Dは炭素数1~12のアルキレン基、アリレン基、アルキレンジオキシ基またはスルホニル基を示す)で表わされるN, N-ジグリシジルアミノ基含有化合物、からなる高度耐水性接着剤。

2 重合体水性エマルジョンが、ゴムラテックス、酢酸ビニル系重合体エマルジョンまたはアクリル酸エステル系重合体エマルジョンである特許請求の範囲第1項記載の接着剤。

発明の詳細な説明

〔I 発明の分野〕

本発明は高度耐水性接着剤に関する。該接着剤は、特に木材用接着剤として好適なものである。

〔II 従来技術とその問題点〕

従来、木材用耐水性接着剤としてはユリア樹脂接着剤、メラミン樹脂接着剤、フェノール樹脂接着剤、レゾルシノール樹脂接着剤等が使用されている。

しかしながら、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化型接着剤は接着の際、加熱圧縮が必要であり、厚物材料の接着には適さない。レゾルシノール樹脂接着剤は耐水接着力を極めて良好であるが長時間の冷圧時間を必要とし、作業能率の点で問題がある。さらに、フェノール樹脂接着剤、レゾルシノール樹脂接着剤は、接着の際、被着剤を汚染し、製品の商品価値を低下させるという欠点も有している。

最近、これら従来の接着剤の欠点を改善するものとしてマレインイミド系共重合体と重合体水性エマルジョンからなる接着剤、ならびに該接着剤にさらに多価アルコールのジまたはトリグリシルエーテル化合物等のエポキシ化合物を配合して

なる水性の接着剤が特公昭55-1954号公報で提案されている。該公報明細書に記載されている実施例によれば、被着材を汚染することなく、作業性よく、短時間の冷圧だけで常態試験、耐温水試験、煮沸焼返し試験で充分な接着力を示し、構造用合板の日本農林規格に合格する合板を与える接着剤が得られるとのことであるが、本発明者等の追試によれば前記接着剤は前記各試験よりさらに厳しい試験条件である連続煮沸試験では接着力をほとんど示さず、構造用合板の日本農林規格特類に合格する合板を与えることができず、この点でレゾルシノール樹脂接着剤と比較して今一步不満足なものである。

〔Ⅲ 発明の目的〕

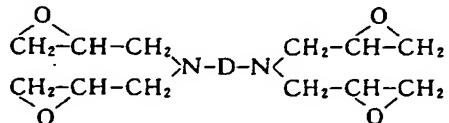
本発明の目的のひとつは、被着材の汚染がなく、短時間の冷圧で接着が可能であり、しかも高度の耐水接着力を与える接着剤を提供することにある。本発明の他の目的は、連続煮沸試験で充分な接着性を示し、構造用合板の日本農林規格に合格する合板を与える木材用接着剤を提供することにある。

〔IV 発明の構成〕

本発明によれば、上記目的は、

- (i) マレインイミド又はそのN-置換誘導体に基づく繰返し単位、不飽和カルボン酸又はその誘導体に基づく繰返し単位、およびこれらと共に重合可能な不飽和化合物に基づく繰返し単位からなる多元共重合体の水溶液、
 - (ii) 重合体水性エマルジョン、および

（iv）一般式



(式中、Dは炭素数1～12のアルキレン基、アリレン基、アルキレンジオキシ基またはスルホニル基を示す)で表わされるN、N-ジグリシジルアミノ基含有化合物、からなる接着剤によって達成される。

(V 構成の詳細な説明)

本発明において、前記多元共重合体を構成するマレインイミド又はそのN-置換誘導体(以下、マレインイミド(b)と記す)のうちN-置換誘導体

はマレインイミドを構成する窒素原子に結合した水素原子を適当な置換基で置換して得られるもので、置換基としてはアルキル、フェニル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシフェニル、カルボキシアルキル、カルボキシフェニル、第1級アミノアルキル、第2級アミノアルキル、第3級アミノアルキル基等が含まれる。

また、多元共重合体を構成する不飽和化合物(a)とは α -オレフィン、ビニルエステル類、ステレン類、ビニルエーテル類およびビニルビロリドンであり、ここで α -オレフィンとは α -位に二重結合を有するオレフィン系不飽和化合物を意味し、公知のものを広く使用し得る。これらのうちでも炭素数2~8の直鎖状もしくは分岐状脂肪族系 α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン、n-ヘンテン、2-メチル-1-ブテン、n-ヘキセン、2-メチル-1-ベンテン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、2-エチル-1-ブテン等が好ましい。このうちでもイソブチレンやイソブチレンを含むリターンBBが特に好ましい。

さらにビニルエステル類の代表例としては酢酸ビニル、ビニルエーテル類の代表例としてはメチレンビニルエーテルが挙げられる。またスチレン類の代表例としてはスチレン、 α -メチルスチレンが挙げられる。不飽和化合物(a)は単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を組合せて用いてもよい。

30 本発明において不飽和カルボン酸又はその誘導体（以下、不飽和カルボン酸(c)と記す）はそれ自身でまたは塩の形にして多元共重合体を水溶化するための成分であり、その代表的なものとしてはマレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノマー

35 たはジアルキルエステル、マレイン酸モノまたはジアリルエステル、マレイン酸モノまたはジアラルキルエステル、マレイン酸モノまたはジシクロアルキルエステル等のマレイン酸モノまたはジエステル等のマレイン酸エステル類、マレインアミド、マレインアミド酸等のマレイン酸誘導体が挙げられる。

代表的な多元共重合体としては、具体的には酢酸ビニル-無水マレイン酸-マレインイミド共重合体、ステレン-無水マレイン酸-マレインイミド共重合体、アクリル酸-無水マレイン酸-マレインイミド共重合体等がある。

ド共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸-マレインイミド共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸-マレインイミド共重合体、メチルビニルエーテル-マレイミド共重合体が挙げられる。

これらの多元共重合体は、前記不飽和化合物(a)およびマレインイミド(b)を、さらにはこれらと前記不飽和カルボン酸(c)を常法により共重合することによつて製造することができる。また、例えば前記不飽和化合物(a)と前記不飽和カルボン酸(c)として挙げたマレイン酸またはその誘導体との共重合体のマレイン酸またはその誘導体部分を何らかの手法によりマレインイミド構造またはN-マレインイミド構造に変換する方法によつても製造することができ、その代表的な方法として不飽和化合物(a)と無水マレイン酸との共重合体をマレインイミド構造またはN-マレインイミド構造を与える適当な窒素化合物と反応させ、次いでイミド環を形成するよう加熱する方法が挙げられる。かかる窒素化合物としてはアンモニア、第1級脂肪族アミン、芳香族アミン、ヒドロキシアルキルアミン、アミノフェノール、脂肪族アミノカルボン酸、ラクタム、芳香族アミノカルボン酸、脂肪族ジアミン、N-置換脂肪族ジアミン、N, N-置換脂肪族ジアミン等を例示し得る。

前記多元共重合体を構成する不飽和化合物(a)に基づく繰返し単位(A)、マレインイミド(b)に基づく繰返し単位(B)および/または不飽和カルボン酸(c)に基づく繰返し単位(C)の比率は、一般にモル比で(A) : (B) + (C)が 1 : 0.8~1.2、好ましくはほぼ 1 : 1 であり、かつ(B) : (C)が 0.9~0.3 : 0.1~0.7、好ましくは 0.8~0.4 : 0.2~0.6 であるのがよい。マレインイミドの量が極端に多くなると水性接着剤を得るのが困難な傾向となる。

前記多元共重合体の重合度は特に限定されないが、通常200~10000程度が適当である。重合度が200より極端に小さいと塗工性等の作業性が低下してくる傾向になると共に接着性能の低下を来たす傾向となる。また逆に重合度が10000より極端に大きくなつても上記と同様の傾向が生ずる。本発明においては多元共重合体の重合度が400~5000の範囲内にあるのが好ましい。

かかる共重合体は、水溶性であればそのまま使用することができるが、水不溶性である場合には

塩基性化合物を反応させることにより水溶性にして使用される。ここで使用される前記塩基性化合物としては具体的にはアンモニア(アンモニア水)、アンモニアの炭酸塩、磷酸塩もしくは酢酸塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、その他のアルキロールアミン、脂肪族アミン、芳香族アミン等の有機アミン類、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物もしくは炭酸塩、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、珪酸塩、磷酸塩、酢酸塩を例示できる。

これらのうちでアンモニア、アンモニアの炭酸塩、有機アミン類及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物もしくは炭酸塩より好ましい。塩基性化合物の使用量は特に限定されないが、前記共重合体中のカルボキシル基の30モル%以上が塩を形成し、かつ該共重合体を配合して得られる接着剤組成物のpHが4~10の範囲内になるような量が好ましい。pHが4より小さくなると酸成分により架橋が促進され増粘またはゲル化により塗工性が低下したり接着性が低下する傾向なる。またpHが10を越えると室温硬化性に乏しくなる傾向となる。

これらの多元共重合体の水溶液の調製は、前記共重合体が水溶性である場合には単に水と混合することによつて行なわれるが、塩基性化合物との反応によつて水溶性となる共重合体を用いる場合には塩基性化合物含有水溶液に前記共重合体を混合することによつて行なわれる。混合に際しては必要により60~80°Cに加熱してもよい。水溶液の固形分濃度は5~50重量%の範囲が好ましい。

本発明において重合体水性エマルジョンとはゴムラテックスまたは合成樹脂エマルジョンであつて、皮膜の弾性、耐水性、その他の接着性能を改善するのに有用であり、混合時にゲル化あるいは顕著に分離することなく、成膜性と接着力を有するものが好ましい。

前記ゴムラテックスとしては、ステレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム等の合成ゴムあるいは天然ゴムなどのラテックス、これらのカルボキシル変性ゴムラテックスが適している。

合成樹脂エマルジョンとしては、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなど

のビニル系またはビニリデン系単量体を主体とする単独重合体エマルジョン、あるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体の如き、上記単量体を主体とする共重合体エマルジョンが適している。

これらの重合体水性エマルジョンは、各々単独使用または二種以上混用することができる。これらは通常、固形分40~60重量%のものを用いる。

これらの重合体水性エマルジョンは、多元共重合体の水溶液の固形分100重量部に対して50~500重量部添加するのがよい。該添加量が50重量部以下になると接着剤の粘土が高くなり過ぎ、500重量部以上では低くなり過ぎるので接着時の作業性が悪くなり、しかもいずれの場合においても接着力が低下するので好ましくない。

本発明で用いられる前記一般式で表わされるN, N-ジグリシジルアミノ基含有化合物は第3級アミノ窒素原子および4個のグリシジル基を有する4官能性エポキシ化合物であり、該一般式においてDは直鎖アルキレン、分岐アルキレンもしくは環式アルキレン等の炭素数1~12のアルキレン、フェニレン、アルキル置換フェニレン、ハロゲン置換フェニレン、アルキレンジフェニレン、フェニレン中の水素がアルキル置換されもしくはハロゲン置換されたアルキレンジフェニレン等のアリレーン、スルホニルジアリレーン、アルキレンジオキシ、またはアルキレンオキシの多量体等を示す。その具体例としてはN, N, N', N'-テトラグリシジルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1-(N, N-ジグリシジルアミノメチル)-1, 5, 5-トリメチル-3-(N, N-ジグリシジルアミノ)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 4-フェニレンジアミン、(N, N, N', N'-テトラグリシジル)-ジアミノトルエン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 3-キシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4-ジアミノジフェニルメタン、そのハロゲン2置換体もしくはハロゲン4置換体、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4-ジアミノトリフェニルメタン、ビス(N, N-ジグリシジルアミノフェニル)スルホン、ビス(N, N-ジグリシジルアミノフェノキシフェニ

ル)スルホン、4-(N, N-ジグリシジルアミノ)ベンゼンスルホン酸の4'-(N, N-ジグリシジルアミノ)フエニルエステル、ビス(N, N-ジグリシジルアミノトリメチレン)アルキレン

5 グリコール、ビス(N, N-ジグリシジルアミノトリメチレン)アルキレングリコール、ビス(N, N-ジグリシジルアミノトリメチレン)-ノナ(ブチレングリコール)等が挙げられる。

これらのなかでも好ましいものとしては、N, 10 N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4-ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 3-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンなどが挙げられる。特に低粘度の

15 液体で親水性のN, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 3-キシリレンジアミンが好ましい。

本発明において、N, N-ジグリシジルアミノ基含有化合物の添加量は、多元共重合体の水溶液の固形分100重量部に対して10~200重量部が望ましく、要求される耐水性の度合により添加量を適宜調節される。

本発明において接着剤の固形分濃度は、粘度、作業性、接着力等からみて10~80重量%、好ましくは20~70重量%の範囲にあるのが適当である。

25 また、本発明の接着剤には增量と強化の目的で必要に応じ充填剤を添加することもできる。該充填剤の例としては炭酸カルシウム、カオリン、パライタ、木粉、植物殼粉などが挙げられる。

本発明の接着剤は、接着の際に被着材の汚染が30 なく、初期接着剤に優れ、耐水接着性に優れる。特に試験条件がきびしい連続煮沸試験(JIS K-6852に準じる)において充分な接着性を示し、構造用合板の日本農林規格(農林省告示第1371号; 昭和44年公示)の特類に合格する合板を与える。

35 なお、この連続煮沸試験における良好な接着性は、後述の比較例からも明らかなように、前述の特公昭55-1954号記載の接着剤であつても、また該接着剤中のエポキシ化合物を2官能性グリシジルアミンで置き換えてみても発現されず、本発明特有の効果である。

本発明の接着剤は、木材、チップボード、ハードボードの木質材、スレート板、珪カル板のような無機質材料、メラミン樹脂化粧板、ベークライト板、発泡ポリスチレン等のプラスチック材料、

段ボール紙、板紙、クラフト紙等の紙質材料等を接着することができる。したがって、フラツシユバネル、化粧合板、構造用合板、プレハブバネル、集成材などの平面接着とか、縁貼り、ホゾ、タボ、トメ、ハギ、角木、その他の組立てや家具組立て等の木材工業に、また段ボール、合紙、紙管、紙器、製袋などの紙加工に利用できる。特に高度の耐水性を要求される用途に利用できる。

〔VI 実施例〕

以下に本発明を実施例によつて具体的に説明する。しかしながら、これらの実施例によつて本発明は何ら限定されるものではない。

実施例 1

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（共重合モル比 1:1、平均重合度400、粉末：クラレイソブレンケミカル㈱製 商品名イソバン-04）をアンモニア雰囲気下で180°Cに加熱し、イソブチレン-無水マレイン酸-マレインイミド共重合体（共重合モル比 1:0.5:0.5）を得た。

このイソブチレン-無水マレイン酸-マレインイミド共重合体（以下、酸イミド共重合体と略記す）300重量部、工業用25重量%、アンモニア水50重量部、水700重量部の割合で混合し、85°Cで2時間攪拌し、固体分30重量%の均一な酸イミド共重合体水溶液を調製した。

この水溶液300重量部にスチレン-ブタジエン共重合ゴムラテックス（固体分48重量%、住友ノーガタツク㈱製 商品名KS-207）400重量部、充填剤として重質炭酸カルシウム（偏北粉化工業㈱製 商品名BF-100）300重量部を加え、充分に攪拌し、固体分58.2重量%の粘稠液をつくり、

この粘稠液100重量部にN, N, N', N'-テトラグリシル-1, 3-キシリレンジアミン（エポキシ当量100、三菱瓦斯化学㈱製 商品名Tetrad-X）10重量部を添加し、よく攪拌して本発明の接着剤を調製した。

一方、比較のために、上記粘稠液100重量部に3種の多官能性エポキシ化合物をエポキシ基の数が上記本発明の接着剤中に存在する数と同じくなる量添加し、よく攪拌して接着剤を調製した。す

10 なわち、エポキシ当量が150のポリエチレングリコールジグリシルエーテル（2官能性エポキシ化合物、ナガセ化成㈱製）を用いた場合には該エポキシ化合物15重量部を、エポキシ当量が130のオルトトルイジンジグリシルアミン（アミノ窒素原子を有する2官能性エポキシ化合物、日本化薬㈱製 商品名GOT）を用いた場合には該エポキシ化合物13重量部を、およびエポキシ当量150のグリセロールトリグリシルエーテル（3官能性エポキシ化合物、ナガセ化成㈱製）を用いた場合には該エポキシ化合物15重量部を、各々上記粘稠液100重量部に添加し、攪拌して接着剤を調製した。

20 上記接着剤を用い、JIS K-6852「接着剤の圧縮せん断接着強さ試験方法」に示された方法に準じ、接着強さを測定した。接着は、厚さ10mmの樺材（マサ目）を被着体とし、両面に約100g/m²ずつ塗布し、温度20°C、相対湿度65%で60分間、約10kg/cm²の圧力で圧縮することによって行なつた。圧縮せん断接着強さは接着完了後上記雰囲気中で7日間養生してから測定した。その結果を第30 1表に示した。

第 1 表

多官能性エポキシ化合物の種類	エポキシ当量 ¹⁾	配合量 ¹⁾	圧縮せん断接着強さ(kg/cm ²)および(木破率(%))		
			常態試験	煮沸繰返し試験	連続煮沸試験
実施例 1 N, N, N', N'-テトラグリシル-1, 3-キシリレンジアミン	100	10	154 (12)	72 (50)	72 (64)
比較例 1 ポリエチレングリコールジグリシルエーテル	150	15	183 (30)	21 (0)	0 (0)

	多官能性エポキシ化合物の種類	エポキシ当量	配合量 ¹⁾	圧縮せん断接着強さ(kg/cm ²)および(木破率(%))		
				常態試験	煮沸繰返し試験	連続煮沸試験
比較例2	オルトトルイジンジグリジルアミン	130	13	125 (11)	33 (0)	0 (0)
比較例3	グリセロールトリグリジルエーテル	150	15	112 (0)	13 (0)	0 (0)

1) 配合量は、酸イミド共重合体水溶液、スチレンーブタジエン共重合ゴムラテックスおよび重質炭酸カルシウムからなる粘稠液100重量部あたりのエポキシ化合物の配合量(重量部)

第1表から第3級アミノ窒素をもつ4官能性エポキシ化合物、すなわち、N, N, N', N'-テトラグリジル-1, 3-キシリレンジアミンを配合してなる実施例1の接着剤のみが、連続煮沸試験において接着強さ、それも充分な接着強さを示すことが判る。

実施例2および比較例4~5

実施例1と同様の方法にて調製した酸イミド共重合体水溶液(固体分30重量%)300重量部に、酢酸ビニル-メチルメタクリレート共重合体水性エマルジョン(固体分46重量%、ニコシ社製商品名CH₃o)300重量部、水100重量部および重質炭酸カルシウム300重量部を加え、固体分52.8重量%の粘稠液を調製した。この粘稠液100重量部にN, N, N', N'-テトラグリジル-1, 3-キシリレンジアミン5重量部を混合し、本発明の接着剤を得た。

この接着剤を用い、実施例1と同様にして、また圧縮時間を24時間とする以外は実施例1と同様にして樺材を接着し、次いで接着強さを測定した。その結果を第2表に示した。

また、比較のために現在耐水性接着剤として一般に使用されているユリア樹脂接着剤(濃縮ユリア樹脂水溶液に硬化剤としてユリア樹脂100重量部に10重量%の塩化アンモニア水溶液10重量部を配合してなる接着剤、三井東圧化学社製商品名ユーロイド#22)、レゾルシノール接着剤(レゾルシノール樹脂水溶液に硬化剤として粉末状バラホルムアルデヒドをレゾルシノール樹脂100重量部に対して15重量部配合してなる接着剤、コニシ社製商品名KR15)を用い、上記と同様にして接着性能について調べた。その結果を第2表に併

示した。

第2表

	圧縮時間 (時間)	圧縮せん断接着強さ (kg/cm ²)および(木破率(%))		
		常態試験	煮沸繰返し試験	連続煮沸試験
実施例2	本発明の接着剤	1 180 (50)	64 (17)	67 (20)
		24 196 (50)	80 (50)	94 (50)
比較例4	ユリア樹脂接着剤	1 103 (5)	0 (0)	0 (0)
		24 215 (30)	0 (0)	0 (0)
比較例5	レゾルシノール接着剤	1 92 (0)	32 (10)	35 (5)
		24 176 (15)	104 (72)	120 (70)

第2表から明らかなように、本発明の接着剤の場合は1時間の圧縮(冷圧)でも連続煮沸試験で大きな接着強さを示す。一方、ユリア樹脂接着剤の場合は煮沸繰返し試験および連続煮沸試験の両煮沸試験で接着強さが0であり、またレゾルシノール樹脂接着剤の場合は24時間の圧縮では連続煮沸試験での接着強さが良好であるが、1時間の圧縮では充分な接着強さが発現されない。

実施例3

通常冷却器つき四つ口フラスコに、シクロヘキサン100mlとメチルエチルケトン50mlとの混合溶媒、酢酸ビニル20g、無水マレイン酸10g、マレ

インイミド10gならびに触媒として過酸化ベンゾイル0.5gを仕込み、攪拌下に80°Cで3時間反応を行ない、重合物の懸濁液を得た。この懸濁液を室温に冷却後、沪過乾燥し、白色粉末状の重合物を得た。この重合物は、酢酸ビニル：無水マレイン酸：マレインイミドの共重合モル比が1：5

0.5：0.5の三元共重合体であつた。

この三元共重合体20重量部、水酸化ナトリウム4重量部および水80重量部を75~80°Cで2時間混合し、固体分23.1重量%の均一な水溶液を調製した。

この三元共重合体水溶液300重量部にスチレン-1-ブタジエン共重合ゴムラテックス（商品名KS-207）400重量部および重炭酸カルシウム（商品名BF-100）300重量部を加え、充分に攪拌し、固体分56.1重量%の粘稠液を調製した後、この粘稠液100重量部に1,3-ビーピス（N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン（エポキシ当量100、三菱瓦斯化学㈱製 商品名Tetrad-C）100重量部を添加し、攪拌して接着剤を調製した。

この接着剤を用い、合板の製造のための接着、スレート板／樺の接着、メラミン化粧板／樺の接着を各々次の条件で実施し、その接着強さを測定した。その結果を第3表に示す。なお、いずれの場合も被着材の接着剤による汚染は認められなかつた。

(1) 合板

被着材：厚さ2mmのラワン材、3プライ

接着剤塗布量：36g/cm²（両面）

圧縮条件：10kg/cm²で60分間（20°C）

接着強さの測定：構造用合板の日本農林規格に準じる。

(2) スレート板／樺

被着材：厚さ5mmのスレート板と厚さ10mmの樺

材（マサ目）

接着剤塗布量：200g/m²（片面）

圧縮条件：10kg/cm² 60分間（20°C）

接着強さの測定：JIS K-6852に準じる

(3) メラミン化粧板／樺

被着材：厚さ1.2mmのメラミン化粧板（住友ベークライト㈱製）と厚さ10mmの樺材（マサ目）

接着剤塗布量：150g/m²（片面）

圧縮条件：10kg/cm²で60分間（20°C）

接着強さの測定：JIS K-6852に準じる

第3表

	接着強さ(kg/cm ²)および(材破率(%))		
	常温試験	煮沸燃返し試験	連続煮沸試験
(1) 合板	16.8 (100)	14.5 (90)	15.0 (100)
(2) スレート板／樺材	83 (86)	42 (67)	60 (96)
(3) メラミン化粧板／樺材	99 (75)	50 (35)	55 (70)

第3表は、本発明の接着剤がいずれの被着材でも連続煮沸試験において充分なる接着強さを与えることを示す。特に、本発明の接着剤は、構造用合板の日本農林規格において連続煮沸試験に合板し（ラワン材の場合は7kg/cm²以上の接着強さを示す）、特類の耐水接着性を示す。

実施例 4

還流冷却器つき四つ口フラスコにシクロヘキサン100mL、メチルエチルケトン50mLの混合溶媒、スチレン24g、無水マレイン酸10g、マレインイミド10gおよび触媒として過酸化ベンゾイル0.5gを仕込み、攪拌下に80°C、3時間反応を行ない重合物の懸濁液を得た。この懸濁液を室温に冷却後、乾燥し、白色の粉末を得た。この粉末はスチレン：無水マレイン酸：マレインイミドの共重合モル比1：0.5：0.5の三元共重合体であつた。

この三元共重合体200重量部、水酸化ナトリウム40重量部および水800重量部を75~80°Cで混合し、固体分23.1重量%の均一な水溶液を調製した。

この三元共重合体水溶液300重量部に、クロロブレンゴムラテックス（固体分47重量%、昭和ネオブレン㈱製 商品名ネオブレンラテックス115）400重量部および重炭酸カルシウム300（商品名BF-100）重量部を加え、攪拌して固体分55.7重量%の粘稠液を作り、この粘稠液100重量部にN,N,N',N'-テトラグリシル-4,4-ジアミノフェニルメタン（エポキシ当量120、住友化学工業㈱製 商品名スミエポキシELM-434）5重量部を添加し、よく混合して接着剤を調製し

た。

この接着剤を用い、実施例3の合板製造と同様の方法にして合板を製造し、接着強さの測定に供した。測定結果を第4表に示す。

第 4 表

	接着強さ (kg/cm ²)	木破率 (%)
常態試験	21.5	80
煮沸繰返し試験	13.0	100
連続煮沸試験	15.2	90

実施例 5

メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体とアンモニアを60°Cで反応させた後、さらに185°Cに加熱し、メチルビニルエーテル：無水マレイン酸：マレインイミドの共重合モル比1:0.64:0.36の三元共重合体を得た。

この三元共重合体200重量部、水酸化ナトリウム40重量部および水800重量部を75~80°Cで2時 20

間混合し、固体分23.1重量%の均一な水溶液とした。

この三元共重合体水溶液300重量部にアクリル酸エステル共重合体水性エマルジョン（固体分54.5重量%、コニシ㈱製 商品名ポンドCE151）400重量部、重質炭酸カルシウム（商品名BF-100）300重量部を加え、攪拌して固体分58.5%の粘稠液を作り、この粘稠液100重量部にN, N', N-テトラグリシル-1, 3-キシリレンジアミン5重量部を添加し、よく混合して接着剤を調製した。

これらの接着剤を用いて、段ボール板用の厚さ0.3mmのクラフト紙（面積5×15cm²）2枚を室温(20°C)で貼り合せ、室温で7日間養生後沸騰水中に浸せきし剝離状態を観察した。その結果、本実施例5で調製した本発明の接着剤で接着したクラフト紙は沸騰水中に72時間浸せき後も全く剝離は見られなかつた。